(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 02/058649 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: A61K 7/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00292

(22) Date de dépôt international :

24 janvier 2002 (24.01.2002)

(25) Langue de dépôt :

francais

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 01 01112 26 janvier 2001 (26.01.2001) FI
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F_75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DE LA METTRIE, Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). BELLI, Emanuelle [FR/FR]; 2, allée Louis Jouvet, F-92600 Asnières (FR). MARIE, Laurence [FR/FR]; 3, Place de l'Ermitage, F-93200 Saint-Denis (FR).
- (74) Mandataire: BOURDEAU, Françoise; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand-Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont recues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A FIXING POLYMER AND A CATIONIC POLY(VINYLLACTAM)

(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE FIXANT ET UN POLY(VINYLLACTAME)CA-TIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition for hair care comprising, in a cosmetically acceptable medium: (a) at least a cationic poly(vinyllactam), and (b) at least a fixing polymer selected among anionic, amphoteric, non-ionic fixing agents and their mixtures.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet une composition cosmétique capillaire comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, - (a) au moins un poly(vinyllactame) cationique, et - (b) au moins un polymère fixant choisi parmi les polymères fixants anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.



COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE FIXANT ET UN POLY(VINYLLACTAME) CATIONIQUE

L'invention a pour objet une composition cosmétique, notamment un gel ou une mousse, comprenant au moins un polymère fixant et au moins un polymère cationique particulier. Elle vise également un procédé cosmétique capillaire comprenant l'application de cette composition sur les cheveux ainsi que son utilisation pour fixer et/ou maintenir la coiffure.

Il est connu des produits de fixation et/ou de maintien de la coiffure se présentant sous diverses formes, notamment sous forme de gels ou de mousses. Si ceux-ci permettent souvent la fixation durable de la coiffure, ils présentent néanmoins divers inconvénients.

En particulier, de nombreux consommateurs reprochent que le gel reste collé sur les mains lors de l'application, que son temps de séchage sur les cheveux est long, ce qui peut entraîner un effondrement de la coiffure si le gel est appliqué en finition sur cheveux secs, et qu'il donne aux cheveux un aspect artificiel, en particulier une brillance non naturelle.

20

10

De même, lorsque la composition est conditionnée sous forme de mousse, les agents moussants peuvent donner à la composition un caractère collant au toucher. Par ailleurs, les cheveux ont parfois un aspect sec après application et séchage des mousses de coiffage.

25

30

Le problème posé par l'invention est de fournir une composition cosmétique capillaire, notamment sous forme de gel ou de mousse, qui soit améliorée par rapport aux compositions de l'art antérieur et, en particulier, qui laisse les mains propres après application sur les cheveux, donne lieu à une application sur des cheveux secs sans déstructuration la coiffure, sèche rapidement, maintienne fortement la forme de la coiffure et se répartisse de manière homogène, tout en donnant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert qu'en sélectionnant judicieusement les constituants pour réaliser la composition cosmétique capillaire, il est possible de résoudre le problème posé ci-dessus.

5

L'invention a pour objet une composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable:

- (i) au moins un polymère fixant choisi parmi les polymères fixants anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges et,
- 10 (ii) au moins un polymère poly(vinyllactame) cationique comprenant :
 - -a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyllactame;
 - -b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :

$$CH_{2}^{--}C(R_{1})-CO-X-(Y)_{p}^{--}(CH_{2}-CH_{2}-O)_{m}^{--}(CH_{2}-CH(R_{2})-O)_{n}^{--}(Y_{1})_{q}^{---}N-R_{4}$$

$$(!)$$

15

20

$$CH_{2}^{---}C(R_{1})-CO-X-(Y)_{p}^{--}(CH_{2}-CH_{2}-O)_{m}^{--}(CH_{2}-CH(R_{2})-O)_{n}^{--}(Y_{1})_{q}^{---}N$$

$$(II)$$

dans lesquelles:

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR6,

R₁ et R₆ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III) :

$$--(Y_2)_1 - (CH_2 - CH(R_7) - O)_x - R_8$$
 (III)

Y, Y₁ et Y₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₆,

R7 désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

Rg désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀, p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1, m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100, x désigne un nombre entier allant de 1 à 100, Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

10

15

20

- l'un au moins des substituants R₃, R₄, R₅ ou R₈ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₉-C₃₀,
- si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,
- si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé cosmétique capillaire, en particulier un procédé de fixation et/ou de maintien de la coiffure mettant en œuvre ladite composition.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de cette composition pour le maintien et/ou à la mise en forme de la coiffure.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semblerait que les avantages apportés par les poly(vinyllactame) cationiques selon la présente invention et tels que définis ci-après soient en relation avec un comportement de polymères épaississants de type associatif.

Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

PCT/FR02/00292

Leur structure chimique comprend généralement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe, la ou les zones hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse.

Polymères polyvinyllactames cationiques selon l'invention

- 5 Les polymères poly(vinyllactame) cationiques selon l'invention comprennent :
 - -a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyllactame;
 - -b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :

$$CH_{2}^{--}C(R_{1})-CO-X-(Y)_{p}^{--}(CH_{2}-CH_{2}-O)_{m}^{--}(CH_{2}-CH(R_{2})-O)_{n}^{--}(Y_{1})_{q}^{---}N_{--}^{R_{3}}+N_{--}^{R_{3}}+N_{--}^{R_{3}}$$
(I)
$$Z^{--}R_{5}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{2}^{---}\text{C}(R_1) - \text{CO} - \text{X} - (\text{Y})_p - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(R_2) - \text{O})_n - (\text{Y}_1)_q - \text{N} \\ \\ \text{(II)} \end{array}$$

dans lesquelles:

10

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR6,

R₁ et R₆ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

15 R_2 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_4 ,

R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III):

$$--(Y_2)_r - (CH_2 - CH(R_7) - O)_x - R_8 \qquad (III)$$

Y, Y₁ et Y₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₆,

R7 désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R8 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀, p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100, x désigne un nombre entier allant de 1 à 100, Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

5 sous réserve que :

- l'un au moins des substituants R₃, R₄, R₅ ou R₈ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₉-C₃₀,
- si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,
- si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

10

Les polymères poly(vinyllactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

De préférence le contre ion Z⁻ des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀.

Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (I) pour laquelle, encore plus préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

Le monomère vinyl lactame ou alkylvinyllactame est de préférence un composé de structure (IV) :

$$CH(R_9) = C(R_{10}) - N - O$$
 $(CH_2)_s$

25

20

dans laquelle:

s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

R9 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_5 ,

 R_{10} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_5 ,

sous réserve que l'un au moins des radicaux R9 et R10 désigne un atome d'hydrogène.

Encore plus préférentiellement, le monomère (IV) est la vinylpyrrolidone.

Les polymères poly(vinyllactame) cationiques selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre de composés plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :

a)-un monomère de formule (IV),

10

. 15

20

30

b)-un monomère de formule (I) dans laquelle p=1, q=0, R₃ et R₄ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅ et R₅ désigne un radical alkyle en C₉-C₂₄ et

c)-un monomère de formule (II) dans laquelle R3 et R4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C5.

Encore plus préférentiellement, on utilisera les terpolymères comprenant, en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,25 à 50% de monomère (b) et 0,1 à 55% de monomère (c).

De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet WO-00/68282 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Comme polymères poly(vinyllactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone /diméthylaminopropylméthacrylamide/ tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

La masse moléculaire en poids des polymères poly(vinyllactame) cationiques selon la présente invention est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000. Elle est plus particulièrement comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.

5

Les polymères poly(vinyllactame) cationiques conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids.

10

POLYMERES FIXANTS

Le polymère fixant (b) est choisi parmi les polymères fixants anionique, amphotère, non ionique et leurs mélanges. Un polymère fixant est un polymère capable de maintenir et/ou de fixer la forme de la coiffure.

Ces polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou encore sous forme de dispersion de particules solides de polymère.

20

Les polymères fixants (b) anioniques, amphotères et non ioniques utilisables conformément à l'invention sont décrits ci-après.

Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

 Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :

$$R_7$$
 $C = C$ $(A_1)_n^- COOH$ (II)

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle;

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

10

30

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.
- B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C20 par

exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate de tertiobutyle tel que le produit vendu sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

- C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α- ou β-cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.
- D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈ choisis parmi :
- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. ; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

25

5

10

15

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne,

les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

5

10

15

20

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphtalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.
 - les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.
 - les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet
 US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique
 vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères fixants anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les

terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la société BASF, le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique greffé par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

10

15

Les polymères fixants anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone / acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un

monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères fixants amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alphachloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylamino-alkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

20

25

30

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12

atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertiooctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale III:

15

25

30

dans laquelle R₁₀ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical IV

$$---NH - - (CH2)x - NH - - (IV)$$

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

10

25

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH-dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule V:

$$R_{11} = \begin{bmatrix} R_{12} & R_{14} & O \\ C & J_y & I_+ \\ R_{13} & R_{15} \end{bmatrix}$$
 (V)

dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représente un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

PCT/FR02/00292

10

15

20

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthyl tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères
 répondant aux formules suivantes :

le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R₁₆ représente un radical de formule :

$$R_{17} - C - (O)_{q} - C$$

dans laquelle si q=0, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcolylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₁₇, R₁₈ et R₁₉ étant dans ce cas un atome d'hydrogène;

ou si q=1, R₁₇, R₁₈ et R₁₉ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (VI) par exemple décrits dans le brevet français 1 400 366 :

dans laquelle R₂₀ représente un atome d'hydrogène, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, phényle, R₂₁ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₂₂ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₂₃ désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : -R₂₄-N(R₂₂)₂, R₂₄ représentant un groupement -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

- (8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:
- a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

où D désigne un radical

10

et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un 20 radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant

jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne.

b) Les polymères de formule :

où D désigne un radical

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C1-C5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

25

20

10

Les polymères fixants amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER, AMHOMER LV 71 ou LOVOCRYL 47

par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthyl carboxyméthylammonio- éthyl par exemple vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

Les polymères fixants non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis par exemple parmi :

- les homopolymères de vinylpyrrolidone;

- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthyloxazolines proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX 50 000, PEOX 200 000 et PEOX 500 000;
 - les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS A 012 par la société RHONE POULENC;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS AD 310 de RHONE POULENC;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN TV par la société HOECHST;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN MB EXTRA par la société HOECHST;
 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;
 - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN A 848 S par la société BASF;
 - les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles tels que les produits proposés par la société ROHM&HAAS sous les dénominations PRIMAL AC-261 K et EUDRAGIT NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL 601, LUHYDRAN LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN N 9213 ou N9212;

- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL LX 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS;
- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRYSOL RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX XP 401 UZ, URAFLEX XP 402 UZ par la société DSM RESINS;
- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR LO 11 proposé par la société RHONE POULENC.

Les radicaux alkyle des polymères non ioniques ont de 1 à 6 atomes de carbone sauf mention contraire.

15

20

25

10

Les polymères non ioniques qui conviennent tout particulièrement pour la réalisation des compositions conformes à l'invention sont ceux choisis parmi:

- * les copolymères de vinyllactame tels que les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle et les copolymères vinylpyrrolidone/acétate de vinyle/propionate de vinyle
 - * la,polyvinylcaprolactame LUVISKOL PLUS (BASF)
- * les homopolymères d'acétate de vinyle tels que APPRETAN EM (HOECHST) ou RHODOPAS A 012 (RHONE POULENC)
- * les polyalkyloxazolines tels que PEOX 50 000 et PEOX 500 000 (DOW CHEMICAL)
- * les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le RHODOPAS AD 310 (RHONE POULENC)
- * les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que APPRETAN TV (HOECHST)
- * les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique tels que APPRETAN MB EXTRA (HOECHST)

- * les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de métacrylates d'alkyle tels que LUHYDRAN A 848 S (BASF)
- * les copolymères d'esters acryliques tels que PRIMAL AC-261 K (ROHM & HAAS), ACRONAL 601 (BASF) ou APPRETAN N 9213 (HOECHST)
- * les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non-ionique tels que CJ 0601 B (ROHM & HAAS)
- * les polyuréthanes tels que ACRYSOL RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 (ROHM & HAAS)
- * les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane tels que 8538-33 (NATIONAL STARCH)
 - * les polyamides tels que ESTAPOR LO 11 (RHONE POULENC)

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères fixants de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :

$$CH_{2} = C - C - O - (CH_{2})_{3} - Si - O - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

10

- * les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de métacrylates d'alkyle tels que LUHYDRAN A 848 S (BASF)
- * les copolymères d'esters acryliques tels que PRIMAL AC-261 K (ROHM & HAAS), ACRONAL 601 (BASF) ou APPRETAN N 9213 (HOECHST)
- * les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non-ionique tels que CJ 0601 B (ROHM & HAAS)
- * les polyuréthanes tels que ACRYSOL RM 1020 ou ACRYSOL RM 2020 (ROHM & HAAS)
- * les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane tels que 8538-33 (NATIONAL STARCH)
 - * les polyamides tels que ESTAPOR LO 11 (RHONE POULENC)

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères fixants de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :

$$CH_{2} = C - C - O - (CH_{2})_{3} - Si - O - (CH_{3})_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3}$$

10

avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On peut aussi utiliser, comme polymères fixants, des polyuréthannes fonctionnalisés ou non, siliconés ou non. A titre de polyuréthanne utilisable dans le cadre de l'invention, on peut citer le produit commercialisé sous l'appellation LUVISET PUR par BASF.

Les polyuréthannes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Avantageusement, le polymère fixant est présent dans la composition conforme à l'invention à une concentration relative en poids comprise entre 0,1 et 10 %, de préférence comprise entre 0,5 et 5 %.

Le milieu cosmétiquement acceptable est, de préférence, constitué par de l'eau ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C₁-C₄.

Parmi ces alcools, on peut citer l'éthanol, l'isopropanol. L'éthanol est particulièrement préféré.

25

30

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les parfums, les filtres, les conservateurs, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères autres que ceux de l'invention, les huiles végétales, minérales ou synthétiques, les polyols comme les glycols ou la glycérine, les silicones, les alcools gras et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions conformes à l'inventions peuvent être appliquées sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux, les sourcils et les cils.

15

20

Les compositions conformes à l'invention sont particulièrement adaptées pour des cheveux secs ou humides, en tant que produits de coiffage.

L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

Tous les pourcentages sont des pourcentages relatifs en poids par rapport au poids total de la composition et m.a. signifie matière active.

qsp100%

25 EXEMPLES:

Eau

On réalise les compositions suivantes conformes à l'invention.

Exemple 1: mousse sans propulseur (f	flacon-pompe Airspray F2)
--------------------------------------	---------------------------

Polymère 1 2.5 %
30 PVP/VA 1 %
Glycérol 0.5 %
Conservateurs, parfum

	Exemple 2 : mousse aérosol	•
	Polymère 1	2.5 %
	PVP	1 %
	Aérogaz 3,2 N (Atochem)	6%
5	Conservateurs, parfum	
•	Eau	qsp 100%
	Exemple 3 : gel	
	Polymère 1	2.5 %
10	PVP/VA	0.5 %.
	Jaguar HP 105	1 %
	Conservateurs, parfum	
	Eau	gsp 100%

Le polymère 1 est un terpolymère vinylpyrrolidone / diméthyl amino propylméthacrylamide/ chlorure de lauryldiméthylméthacrylamido ammonium proposé par la Société ISP sous la référence POLYMER ACP-1234.

10

REVENDICATIONS

- 1. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable:
 - (i) au moins un polymère fixant choisi parmi les polymères fixants anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges et,
 - (ii) au moins un polymère poly(vinyllactame) cationique comprenant :
 - -a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyllactame;
 - -b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :

$$CH_{z}=C(R_{1})-CO-X-(Y)_{p}-(CH_{2}-CH_{2}-O)_{m}-(CH_{2}-CH(R_{2})-O)_{n}-(Y_{1})_{q}-N-R_{4}$$

$$Z^{-}$$

$$CH_{2}^{--}C(R_{1})-CO-X-(Y)_{p}^{--}(CH_{2}-CH_{2}-O)_{m}^{--}(CH_{2}-CH(R_{2})-O)_{n}^{--}(Y_{1})_{q}^{--}N$$
(II)

15 dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR6,

 R_1 ét R_6 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_1 - C_5 ,

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

20 R₃, R₄ et R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III) :

$$--(Y_2)$$
, $-(CH_2-CH(R_7)-O)$, $--R_8$ (III)

- Y, Y_1 et Y_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_2 - C_{16} ,
- 25 R7 désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

PCT/FR02/00292

R8 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀, p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1, m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100, x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

S Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

- l'un au moins des substituants R₃, R₄, R₅ ou R₈ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₉-C₃₀,
- si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,
- si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.
- 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le monomère vinyl lactame ou alkylvinyllactame est un composé de structure (IV):

 $\begin{array}{c} \text{CH}(R_{\scriptscriptstyle 9}) = \text{C}(R_{\scriptscriptstyle 10}) \text{-N} \\ \\ \text{(IV)} \end{array}$

dans laquelle:

s désigne un nombre entier allant de 3 à 6, Ro désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅,

- R₁₀ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅, sous réserve que l'un au moins des radicaux R₉ et R₁₀ désigne un atome d'hydrogène.
 - 3. Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le monomère de formule (IV) est la vinylpyrrolidone.
 - 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans les formules (I) ou (II), les radicaux R₃, R₄, R₅ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀.

15

10

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère b) est un monomère de formule (I).

- 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que dans la formule
 (I), m et n sont égaux à zéro.
 - 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le contre ion Z- des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

- 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le ou les polymères poly(vinyllactame) cationiques contiennent un ou plusieurs monomères supplémentaires cationiques ou non ioniques.
- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poly(vinyllactame) cationique est un terpolymère comprenant : a)-un monomère de formule (IV),
- b)-un monomère de formule (I) dans laquelle p=1, q=0, R₃ et R₄ désignent,

 20 indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅

 et R₅ désigne un radical alkyle en C₉-C₂₄ et
 - c)-un monomère de formule (II) dans laquelle R₃ et R₄ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅.
- 25 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le terpolymère comprend en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,25 à 50% de monomère (b) et 0,1 à 55% de monomère (c).
- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les poly(vinyllactame) cationiques sont choisis parmi les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de

dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en poids des poly(vinyllactame) cationiques est comprise entre 500 et 20 000 000, de préférence comprise entre 200 000 et 2 000 000 et plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait le ou les poly(vinyllactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 30% en poids du poids total de la composition.
- 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait le ou les poly(vinyllactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 15. Composition selon l'une quelconque des revendication précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère anionique choisi parmi :
 - les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :

$$R_7$$
 $C = C$ $(A)_n$ COOH (II)

25

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R7 désigne un atome d'hydrogène, un

PCT/FR02/00292

10

25

groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle;

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.
- 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que le polymère fixant est un polymère amphotère choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère non ionique choisi parmi :
 - les polyalkyloxazolines;
 - les homopolymères d'acétate de vinyle;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène;
 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque;
 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique;
 - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle;
 - les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle;
 - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle;

- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne ; et

- les polyamides.

10

15

- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polyuréthanne fonctionnalisé ou non, siliconé ou non.
 - 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère de type siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.
 - 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant est présent dans la composition à une concentration relative en poids comprise entre 0,1 et 10 %, de préférence comprise entre 0,5 et 5 %.
 - 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est, de préférence, constitué par de l'eau ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C₁-C₄.
 - 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les parfums, les filtres, les conservateurs, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères autres que ceux de l'invention, les huiles végétales, minérales ou synthétiques, les polyols comme les glycols ou la glycérine, les silicones, les alcools gras et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques.

23. Procédé cosmétique capillaire, caractérisé par le fait qu'il comprend l'application d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

24. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à

5 22 pour fixer et/ou mettre en forme la coiffure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interactional Application No PCT/FR 02/00292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{A61K} \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application page 4, line 14 - line 16; claims 1-6,11,12; examples 2,7,11	1-14, 21-24
A	US 5 523 369 A (BEES JANICE K ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04) column 6, line 51 -column 7, line 10; claims 1,3,4,9 column 2, line 25 -column 3, line 29	1-11,13, 14,21-24
A .	FR 2 203 831 A (GAF CORP) 17 May 1974 (1974-05-17) page 9, line 22 - line 33; claim 1 page 14, line 9 - line 10 -/	1-12,21, 23,24
χFur	ther documents are listed in the continuation of box C. X Patent (tamily members are listed in annex.
"A" docum consi "E" earlier filing "L" docum which citatic "O" docum other "P" docum	nent defining the general state of the art which is not died to und dered to be of particular relevance threational document but published on or after the international date cannot be ca	nt published after the international filing date and not in conflict with the application but terstand the principle or theory underlying the particular relevance; the claimed invention considered novel or cannot be considered to inventive step when the document is taken alone particular relevance; the claimed invention considered to involve an inventive step when the scombined with one or more other such docunt or combination being obvious to a person skilled tember of the same patent family
Date of the	e actual completion of the international search Date of mal	ling of the international search report
	30 May 2002 10/0	06/2002
Name and	mailing address of the ISA	officer iolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermonal Application No PCT/FR 02/00292

C.(Continue	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 219 830 A (DOW CORNING) 29 April 1987 (1987-04-29) column 7, line 11 - line 39; claims 1-4	1-10,13, 14,21-24
'	and the second of the second o	
		•
	La timba	
•		_
<u>.</u>		
•		
٠.		
•		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intel Conal Application No PCT/FR 02/00292

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0068282 A	16-11-2000	US	6207778	B1	27-03-2001
MO OOOOZOZ A	7	. AU	4200800		21-11-2000
		BR		Ä	13-02-2002
1	. •		1350558		22-05-2002
			1194460		10-04-2002
•		EP	0068282		16-11-2000
		WO			10-11-2000
US 5523369 A	04-06-1996	AU	703824		01-04-1999
1		AU	4608996		19-07-1996
		CA	2203401		04-07-1996
	٠.	CN	1171044		21-01-1998
		EP	0805671		12-11-1997
1		. JP		T	12-01-1999
1		US	5997855	A	07-12-1999
		WO	9619966		04-07-1996
FR 2203831 A	17-05-1974	FR	2203831	A2 -	17-05-1974
1 W 5503031 W	_, UJ 13/4	BE	762235		01-07-1971
	• •	BE	790547		25-04-1973
		CA.	937350		20-11-1973
		DE	2103898		12-08-1971
		. DE	2250552		18-04-1974
$\int_{\mathbb{R}^{N}} dx dx = \int_{\mathbb{R}^{N}} dx dx$	* -	ES	387802		16-05-1973
		FR	2077143		15-10-1971
			1331819		26-09-1973
	, at	GB			15-10-1975
		GB	1410235 36092		14-03-1974
	. • •	ΙL			14-03-1974
		IT	1054109		
		SE	375780		28-04-1975
	•	US	3910862		07-10-1975
	•	ZA	7100587	Α .	24-11-1971
EP 0219830 A	29-04-1987	US	4744978		17-05-1988
	= = = ,	AU	586709		20-07-1989
		AU	6433686		30-04-1987
		CA	1270443		19-06-1990
		DE	3684088		09-04-1992
1		EP	0219830		29-04-1987
		JP	62103007		13-05-1987
		· KR	9401000		08-02-1994
			2401000		
į .					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No PCT/FR 02/00292

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/06

Seton la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fols seton la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Calégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication de	s passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 novembre 2000 (2000-11-16) cité dans la demande page 4, ligne 14 - ligne 16; revendications 1-6,11,12; exemples	2,7,11	1-14, 21-24
A	US 5 523 369 A (BEES JANICE K ET A 4 juin 1996 (1996-06-04) colonne 6, ligne 51 -colonne 7, lig revendications 1,3,4,9 colonne 2, ligne 25 -colonne 3, lig	ne 10;	1-11,13, 14,21-24
A	FR 2 203 831 A (GAF CORP) 17 mai 1974 (1974-05-17) page 9, ligne 22 - ligne 33; revend 1 page 14, ligne 9 - ligne 10	dication	1-12,21, 23,24
X Voi	r la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de l	orevets sont indiqués en annexe
"A" docum cons "E" docum ou al "L" docum priori autre "O" docum une cons	nent définissant l'état général de la technique, non idéré comme particulièrement perfunent nent antérieur, mais publié à la date de dépôt international près cette date nent pouvant jeter un doute sur une revendication de rèc ou cité pour déterminer la date de publication d'une et citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) nent se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens	document ultérieur publié après la di date de priorité et n'appartenenant technique pertinent, mais cité pour ou la théorie constituant la base de document particulièrement pertinent être considérée comme nouvelle of inventive par rapport au document document particulièrement pertinent ne peut être considérée comme im lorsque le document est associé à documents de même nature, cette pour une personne du métier	pas a retat de la comprendre le principe l'invention ; l'Invention ; l'Invention revendiquée ne peut u comme impliquant une activité considéré isolément ; l'inven tion revendiquée pliquant une activité inventive un ou plusieurs autres combinaison étant évidente famille de brevets
Ì	quelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 mai 2002	Date d'expédition du présent rappo	nt de recherche internationale
Nom et ad	iresse postate de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tal. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnalme autorisé Angiolini, D	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Denta de Internationale No PCT/FR 02/00292

C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		·
Catégorie *		no. des revendications visées	
A	EP 0 219 830 A (DOW CORNING) 29 avril 1987 (1987-04-29) colonne 7, ligne 11 - ligne 39; revendications 1-4		1-10,13, 14,21-24
		•	
•			
		· .	
-			
13			
		•	
		• •	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 02/00292

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la amilie de brevet(s)	Date de publication
WO 0068282 A	16-11-2000	US	6207778 B1	27-03-2001
אָט טטטטבטב אָן.		AU	4200800 A	21-11-2000
•		BR	0010360 A	13-02-2002
	•	· CN ·	1350558 T	22-05-2002
•		EP	1194460 A1	10-04-2002
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	•	WO	0068282 A1	16-11-2000
		. WU	UUUOZOZ AI	
US 5523369 A	04-06-1996	AU	703824 B2	01-04-1999
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		ΑU	4608996 A	19-07-1996
•		CA	2203401 A1	04-07-1996
		CN	1171044 A	21-01-1998
		EP	0805671 A1	12-11-1997
		JP	11500417 T	12-01-1999
		US	5997855 A	07-12-1999
		WO	9619966 A1	04-07-1996
,				
FR 2203831 A	17-05-1974	FR ··	2203831 A2	17-05-1974
=		BE	762235 Al	01-07-1971
	. •	BE	790547 A4	25-04-1973
•		CA	937350 A1	20-11-1973
		DE	2103898 A1	12-08-1971
		DE	2250552 A1	18-04-1974
:	•	ES	387802 A1	16-05-1973
		FR	2077143 A5	15-10-1971
		GB	1331819 A	26-09-1973
		GB	1410235 A	15-10-1975
		IL	36092 A	14-03-1974
		ΪŤ	1054109 B	10-11-1981
. •		SE	375780 B	28-04-1975
		US	3910862 A	07-10-1975
9		ZA	7100587 A	24-11-1971
·		<u></u>		17 05 1000
EP 0219830 A	29-04-1987		4744978 A	17-05-1988
• •		AU	586709 B2	20-07-1989
		AU	6433686 A	30-04-1987
		CA	1270443 A1	19-06-1990
	•	DE	3684088 D1	09-04-1992
• •		EP	0219830 A2	29-04-1987
	•	JP	62103007 A	13-05-1987
•			9401000 B1	08-02-1994